

钛元素含量对 CoCrFeNiTi 高熵合金 涂层硬度及耐磨性能的影响

王昕阳¹, 刘谦¹, 任海滔², 李湛³, 许詮⁴, 黄燕滨¹, 郭一鸣¹

(1.再制造国防科技重点实验室, 北京 100072; 2.中国船舶集团有限公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471039; 3.陕西华秦科技实业股份有限公司, 西安 710117;
4.中国卫星海上测控部, 江苏 江阴 214431)

摘要: **目的** 系统研究钛元素含量对 CoCrFeNiTi 系高熵合金涂层成形过程、组织性能、力学性能和耐磨性能的影响, 设计并制备工业应用价值较高的合金涂层。**方法** 采用激光熔覆技术在 Q235 钢上制备了 CoCrFeNiTi 高熵合金涂层, 基于第一性原理预测了不同 Ti 元素涂层力学、形成特性, 研究表征了涂层的显微组织、显微硬度和耐磨性能, 结合试验和计算阐明了耐磨性能强化机制。**结果** CoCrFeNiTi 高熵合金固溶体相剪切模量较高, 形成能较低, 并且随着 Ti 元素含量的提升, 两者逐渐升高。试验结果证明, CoCrFeNiTi 涂层整体为 FCC 固溶体相, 高钛元素组会出现 FeCr 相、NiTi 相和 CoTi 相组成。组织呈典型树枝晶状, 枝晶区域富含 Fe 和 Cr 元素, 枝晶间区域富含 Ni 和 Ti 元素。随着 Ti 元素含量的提高, CoCrFeNiTi 涂层的显微硬度逐渐增加, 摩擦因数、磨损率和磨损质量不断降低, 耐磨损能力明显增强, 试验与计算结果一致。其磨损机制主要为磨粒磨损, Ti 元素含量较低组还伴随着黏着磨损。Ti 元素含量提高会加剧合金内晶格畸变效应, 促进 σ 相等硬质相析出, 产生固溶强化与析出强化作用, 阻碍裂纹发展, 磨损面积较小, 提高耐磨性能。**结论** 随着钛元素含量的增加, CoCrFeNiTi 高熵合金涂层的硬度和耐磨性能有了明显的提升。CoCrFeNiTi_{0.7} 激光熔覆涂层具有更高的工业应用价值。

关键词: 激光熔覆; 高熵合金涂层; 第一性原理; 显微硬度; 耐磨性能

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)01-0047-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.01.005

Effects of Ti Content on Hardness and Wear Resistance of CoCrFeNiTi High-entropy Alloy Coatings

WANG Xin-yang¹, LIU Qian¹, REN Hai-tao², LI Zhan³, XU Quan⁴, HUANG Yan-bin¹, GUO Yi-ming¹

(1. National Key Laboratory for Remanufacturing, Beijing 100072, China; 2. Luoyang Ship Material Research Institute, Henan Luoyang 471039, China; 3. Shaanxi Huaqin Technology Industry Co., Ltd., Xi'an 710117, China;

收稿日期: 2022-07-28; 修订日期: 2022-12-26

Received: 2022-07-28; Revised: 2022-12-26

作者简介: 王昕阳 (1995—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为耐磨与功能材料。

Biography: WANG Xin-yang (1995-), Male, Doctor student, Research focus: wear-resistant and functional materials.

通讯作者: 刘谦 (1973—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面工程、腐蚀防护和特种加工。

Corresponding author: LIU Qian (1973-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface engineering, corrosion protection and nontraditional machining.

引文格式: 王昕阳, 刘谦, 任海滔, 等. 钛元素含量对 CoCrFeNiTi 高熵合金涂层硬度及耐磨性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(1): 47-55.

WANG Xin-yang, LIU Qian, REN Hai-tao, et al. Effects of Ti Content on Hardness and Wear Resistance of CoCrFeNiTi High-entropy Alloy Coatings[J]. Surface Technology, 2023, 52(1): 47-55.

4. China Satellite Maritime Measurement and Control Department, Jiangsu Jiangyin 214431, China)

ABSTRACT: High-entropy alloys (HEAs) are composed of five or more elements with an atomic percentage between 5% and 35%, and their corresponding coatings with excellent performance and strong adaptability can be prepared by laser cladding technology. Laser cladding technologies can reduce the cost and increase the value of the HEAs for industrial applications. First-principles calculations are based on density functional theory (DFT) and are widely used in material research. Recently, this method also has been applied to predict the properties and analyze the mechanisms of HEAs, especially in the strengthening mechanisms of mechanical properties and wear resistance, which can reduce uncertainties and improve the efficiency in the development of HEA systems. With the above methods, High-entropy alloy laser cladding coatings with high industrial application value can be designed and synthesized by considering the effects of Ti content on the microstructure and properties of the coatings. In this paper, CoCrFeNiTi_x HEA coatings were prepared on the surface of the Q235 steel by laser cladding technology. The models of CoCrFeNiTi_x HEA face-centered cubic (FCC) structure solid solutions were constructed By the special quasi-random structure (SQS) method and the mechanics and formation properties of the alloys with different Ti contents were predicted through first-principle calculations. The microstructure, microhardness, and wear resistance of the coatings were characterized and studied. The strengthening mechanism of wear resistance was elucidated by experiment and first-principles calculations. The calculation results showed that the solid solution phases of CoCrFeNiTi HEAs had high shear modulus and low formation energy, and their shear modulus and formation energy gradually increased and the phase stability of FCC solid solution decreased with increasing Ti content. The experimental results indicated that CoCrFeNiTi_{0.1} adopts an FCC phase, CoCrFeNiTi_{0.3} exhibits an FCC phase and a tetragonal FeCr phase, and CoCrFeNiTi_{0.5} adopts an FCC phase, a tetragonal FeCr phase, and a rhombohedral NiTi phase. The FCC phase, tetragonal FeCr phase, rhombohedral NiTi phase, and hexagonal CoTi phase are all observed in the CoCrFeNiTi_{0.7} HEA. CoCrFeNiTi_x HEAs exhibited a dendritic structure, in which Ni and Ti were enriched in the interdendritic regions, and Cr and Fe were centered in the dendrites. With increasing Ti content, the dendrite spacing of the alloy decreases, the secondary dendrite arm is more developed, and the element segregation phenomenon is alleviated, the microhardness gradually increased, the friction coefficient, wear rate, and mass loss continued to decrease, and the wear resistance increased significantly, which was consistent with the calculation results. The main wear mechanism of the coatings was abrasive wear, accompanied by partial adhesive wear in the alloys with low content of Ti. The increase in Ti content aggravated the lattice distortion and promoted the precipitation of hard phases (such as σ -phase), thus enhancing solid solution strengthening and precipitation strengthening, hindering the development of cracks, increasing the resistance of dislocation motion and the slip difficulty, and improving the comprehensive wear resistance, with the small wear area. The hardness and wear resistance of the CoCrFeNiTi_x HEA coatings were significantly improved with increasing Ti content. The CoCrFeNiTi_{0.7} laser cladding coating exhibited a great industrial application value.

KEY WORDS: laser cladding; high entropy alloy coating; first-principles calculation; microhardness; wear resistance

近年来,随着航空、航天、军事、船舶等领域的快速发展,工业装备结构零部件在极端严酷条件下的防护性能要求越来越高。在实际应用中,常用的方法是在关键零部件表面进行一定的表面强化处理以增强其力学、耐磨等方面的防护性能。1970 年代 Cantor 等^[1]研究并制备了 CrMnFeCoNi 多组元合金,其结构呈现晶态单相固溶体。此后虽陆续报道了此类具有特殊结构的多组元合金,但其组分、含量、相形成的关系一直未被发现^[2]。台湾叶均蔚教授团队分析了此类合金的热力学参数,并对 59 种元素不同组合方式进行了 40 余次试验,研究并提出了多主元高熵合金的定义:高熵合金是由至少 5 种元素组成,且每种组元的原子数分数在 5%~35%之间的一类新型无

序合金^[3-7]。由于高熵合金独特的成分设计以及较高的混合熵,其往往具有超越传统合金优异的综合性能,例如较高的机械强度、较强的抗疲劳性能和良好的生物力学性能,已成为金属材料领域的研究热点,在工程机械、生物医药、航空航天等领域的涂层制备中应用广泛^[8-9]。Co、Cr、Fe、Ni 是高熵合金的常用元素,它们之间的混合焓和原子半径差都较小,电负性接近,容易合金化,并且 CoCrFeNi 系高熵合金是由单一 FCC 结构的固溶体相组成,具有优异的耐蚀性、延展性和热稳定性。此外通过大半径原子掺杂来弥补其在硬度、耐磨性能等方面的缺陷是该系合金的重要研究方向^[10-12]。

激光熔覆(LM)以激光设备照射出的高功率能

量密度激光束为热源,在基材表面按照设定路径进行扫描,金属表面在 高能激光束的辐照下迅速加热升温、熔化扩展,形成熔池,熔融的涂层合金和金属基材在熔池内流动熔接,快速凝固后在基材表面形成致密的合金涂层,最终达到优化基材表面性能的目的^[13-15]。激光熔覆技术成形的思想基础是“离散+堆积”,把表面强化技术和快速原位成形技术相结合,从而实现材料或涂层的成形制造^[16-17]。与传统的表面改性工程相比,激光熔覆法可在绝大多数金属表面上进行加工,不受基材的种类和形状限制,能高效地提升廉价材料的表面性能,具备良好的兼容性和经济性,能够实现涂层和基体的冶金结合,具备极高的结合强度。此外激光熔覆过程中,极快的加热和冷却速率能阻止元素扩散及脆性金属间化合物的形核与长大,确保了涂层具备简单的相结构,有利于高熵合金的成形以及性能的发挥^[18-19]。因此,大量学者利用激光熔覆技术开展高熵合金涂层研究。Huang 等^[20]以 Ti-6Al-4V 为基材制备了 TiVCrAlSi 激光熔覆涂层,表征发现涂层中存在 BCC 结构硅化物相,研究证明该硅化物相起到提升耐磨性能的作用;Cai 等^[21]选用同种基材制备了 NiCrCoTiVAl 激光熔覆涂层并观察到了功能类似的钛化物相。

高熵合金的多主元特性为新型合金研发提供了更多的设计空间^[22-24]。但由于高熵合金组分多、分布无序且特性繁多,合金化规则复杂,传统经验参数法不能胜任涂层的研发与设计。随着现代计算机技术的不断发展,以第一性原理为代表的材料计算技术已经广泛应用于高熵合金体系的开发,一定程度上降低了研究过程的盲目性,提高了研究效率。但由于算力等方面原因,其处理原胞数目有限,且建模时无法充分考虑缺陷杂质等因素,往往只能为定性分析作参考^[25-26]。因此寻找宏观试验与微观计算的结合点是研究的关键,而该方面工作则相对较少。本文将试验与第一性原理模拟相结合,研究激光熔覆制备 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1、0.3、0.5、0.7$) 高熵合金涂层的组织结构、硬度以及耐磨性能。

1 第一性原理模拟与方法

1.1 激光熔覆模型建立

通过随机分布的准无序超胞方法 (SQS),利用由美国能源部基础能源科学办公室支持开发的合金理论自动化工具包 ATAT 软件,按照 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1、0.3、0.5、0.7$) 高熵合金各组分的原子数比例,来建立高熵合金 FCC 结构固溶体模型。模型结构如图 1 所示。

1.2 第一性原理计算方法

使用奥地利大学开发的 Ab-initio Simulation

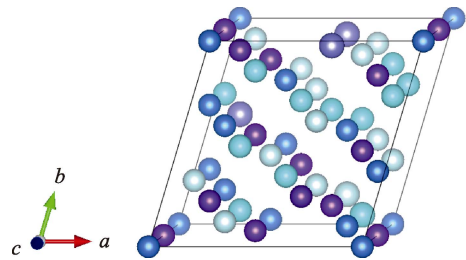


图 1 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1、0.3、0.5、0.7$) 高熵合金 FCC 结构固溶体模型

Fig.1 The model of CoCrFeNiTi_x ($x=0.1、0.3、0.5、0.7$) high-entropy alloy FCC structure solid solutions

Package (VASP) 软件进行第一性原理计算。赝势是通过投影增强波 (PAW) 方法建立的。交换关联项用的广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) 交换关联函数来描述。截止能量为 520 eV。布里渊区 K 点采样设置为 3×3×1。高斯展宽 SIGMA 为 0.005,能量收敛精度为 10⁻⁶ eV,结构优化精度为 0.3 eV/nm。

2 试验

将 Co、Cr、Fe、Ni 锭块通过真空雾化法制备 CoCrFeNi 基元素粉体,随后以 Ti 作为添加剂元素,利用行星球磨仪混合基粉,制备 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1、0.3、0.5、0.7$) 4 种熔覆粉体。真空雾化是将金属固体在熔化坩埚中加热熔化,并把液态金属从导流管流入雾化室,再在高速高压的惰性气体冲击下,将液态金属弥散雾化为液态颗粒,最后将其冷却凝固成金属粉末的一种制粉工艺^[27]。本文采用的工艺参数如下:保护气体为氩气,雾化温度约为 1 600 ℃,雾化压力为 2.8 MPa,真空度为 1×10⁻² Pa。行星球磨通过对粉末反复的撞击,使其不断进行变形—冷焊—破碎,最后实现各元素的混合^[28]。本文利用 ND-L 行星球磨仪将不同含量的 Ti 粉混入基粉,采用不锈钢磨球进行球磨,球料比为 10 : 1,球磨时间为 2 h,球磨转速为 350 r/min,球磨后粉末颗粒尺寸在 50 μm 左右。激光熔覆基材是线切割加工获得的尺寸为 40 mm×20 mm×10 mm 的 Q235 钢立方体。4 类熔覆涂层设计元素比与编号如表 1 所示。

表 1 高熵合金涂层元素原子比与样品编号
Tab.1 Sample number and element atomic ratio of high entropy alloy coatings

		at. %				
Alloy	No.	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
CoCrFeNiTi _{0.1}	T1	24.44	24.44	24.44	24.44	2.44
CoCrFeNiTi _{0.3}	T2	23.26	23.26	23.26	23.26	6.98
CoCrFeNiTi _{0.5}	T3	22.22	22.22	22.22	22.22	11.11
CoCrFeNiTi _{0.7}	T4	21.28	21.28	21.28	21.28	14.89

激光器为德国 Laserline 公司的 LDF3000-60 高功率半导体激光器, 其工作参数为: 额定工作电压 380~480 V, 激光功率 1.3 kW, 扫描速度 4.5 mm/s, 搭接率 30%, 光斑直径 2 mm, 载气速度 9 L/min, 转盘转速 22.3 r/min。机械臂为瑞士史陶比尔的 RX160 六轴中载机械臂。此外还配有熔覆需要的辅助设备: 惰性气体罐、空压机、激光冲水器、干燥机、空气过滤器以及机械臂的控制终端。

采用 D8 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对熔覆层的相结构进行分析, 扫描角度为 20°~90°, 扫描速度为 2 (°)/min, 步长设为 0.02°。采用 Nova NanoSEM 450/650 型环境扫描电子显微镜 (SEM) 观察涂层的组织形貌, 并用 Feature Max 型 X 射线能谱仪 (EDS) 分析元素成分分布。利用 MICROMET-6030 维氏显微硬度仪检测熔覆层的截面和表面硬度, 载荷为 0.49 N, 加载时间为 10 s。利用 UMY-3MT 型环境气氛可控多功能摩擦磨损试验机检测熔覆层的耐磨性能。试验的摩擦方式为干摩擦, 保持熔覆层试样不动, 以球试样在熔覆层表面进行往复滚动, 来实现滚动摩擦。其主要技术参数为: 往复摩擦距离 5 mm, 摩擦频率 5 Hz, 载荷 10 N, 销试样为 Si₃N₄ 陶瓷球, 试验时间 18 min。将试验后的熔覆层试样称量, 计算磨损量。用 OLYMPUS LEXT OLS4100 三维形貌测量仪观测磨痕, 测量仪的光学变焦范围为 1~8 倍, 数码变焦范围为 1~8 倍, 移动分辨率为 10 nm, 显示分辨率为 1 nm。选取 405 nm 半导体激光 LED 灯作为光源。

3 结果与讨论

3.1 相形成以及力学性能第一性原理

硬度是表征合金涂层机械防护能力的重要指标, 也是影响合金熔覆层耐磨性能的重要因数。它与弹性模量之间具有较强的关联性, 但由于不同类型材料的硬度理论模型各不相同, 目前硬度与弹性模量之间还不存在明确的关联式, 一般利用维氏硬度和剪切模量的正相关性来开展材料硬度方面的研究。弹性模量是常温、静载状态下表现材料力学性能的重要参数。在宏观上, 它可以反映材料抵抗弹性形变的能力; 在微观上, 它可以展现微观粒子之间的键合力强度^[29]。

在计算高熵合金的弹性模量时, 首先需要得到合金的平衡体积 V_0 。平衡体积是由拟合体积状态方程求出的, 其表达式为^[25]:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] B' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \quad (1)$$

式中: B 是合金的体积模量; E 是总能量; B' 是体积模量的一阶导; V 是体积。一般利用不同体积下高熵合金模型的总能量来拟合求得平衡体积, 再以平衡体积为基础, 利用形变矩阵的拟合公式计算高熵合金的弹性常数。FCC 结构高熵合金的弹性常数主要为 c_{11} 、 c_{12} 和 c_{44} 。高熵合金弹性模量的形变矩阵和拟合公式如表 2 所示, 表中 n 为形变量。

表 2 弹性模量的形变矩阵和拟合公式^[25]
Tab.2 Deformation matrix and fitting formula of elastic modulus^[25]

Deformation matrix	Fitting formula
$\begin{pmatrix} 1+n & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$E(n) = E(0) + \frac{1}{2}c_{11}V_0n^2$
$\begin{pmatrix} 1+n & 0 & 0 \\ 0 & 1+n & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$E(n) = E(0) + (c_{11}+c_{12})V_0n^2$
$\begin{pmatrix} 1 & \frac{n}{2} & \frac{n}{2} \\ \frac{n}{2} & 1 & \frac{n}{2} \\ \frac{n}{2} & \frac{n}{2} & 1 \end{pmatrix}$	$E(n) = E(0) + \frac{3}{2}c_{44}V_0n^2$

最后利用弹性常数求合金的剪切模量 G , 其计算公式见式 (2)^[25], 剪切模量计算结果如图 2 所示。剪切模量 G 也随着 Ti 元素含量的上升而不断升高, 则可预测合金的维氏硬度随 Ti 元素含量的提升而逐渐提高。此外不同含量不同种类元素进入体系内, 会改变体系的热力学参数, 进而影响固溶体相的生成。因此可利用形成能来研究高熵合金 FCC 结构固溶体的合成难度, 其计算公式见式 (3)^[30], 计算结果如图 3 所示, 虽然随着 Ti 元素含量的提升, 其形成能

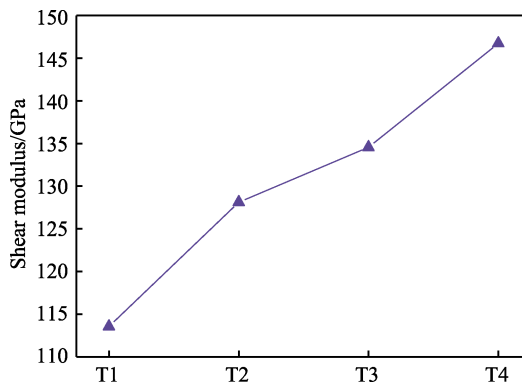
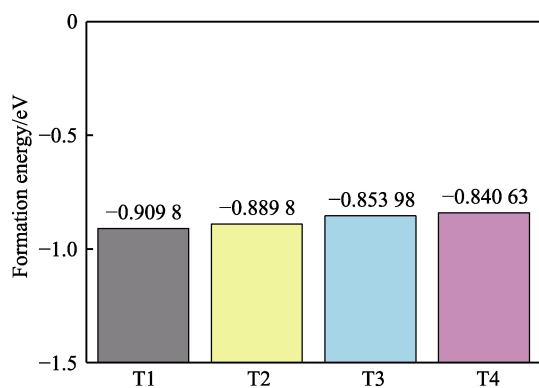


图 2 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) 固溶体剪切模量

Fig.2 Shear modulus of CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) solid solutions

图 3 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$)

固溶体形成能

Fig.3 Formation energy of CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) solid solutions

增加, 成形难度有所提高, 但其整体形成能处于较低水平。

$$G = \frac{3c_{44} + c_{11} - c_{12}}{5} \quad (2)$$

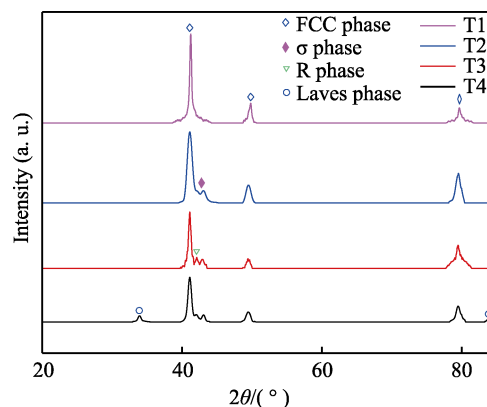
$$E = E(\text{CoCrFeNiTi}_x) - E(\text{Co}) - E(\text{Cr}) - E(\text{Fe}) - E(\text{Ni}) - xE(\text{Ti}) \quad (3)$$

3.2 组织结构分析

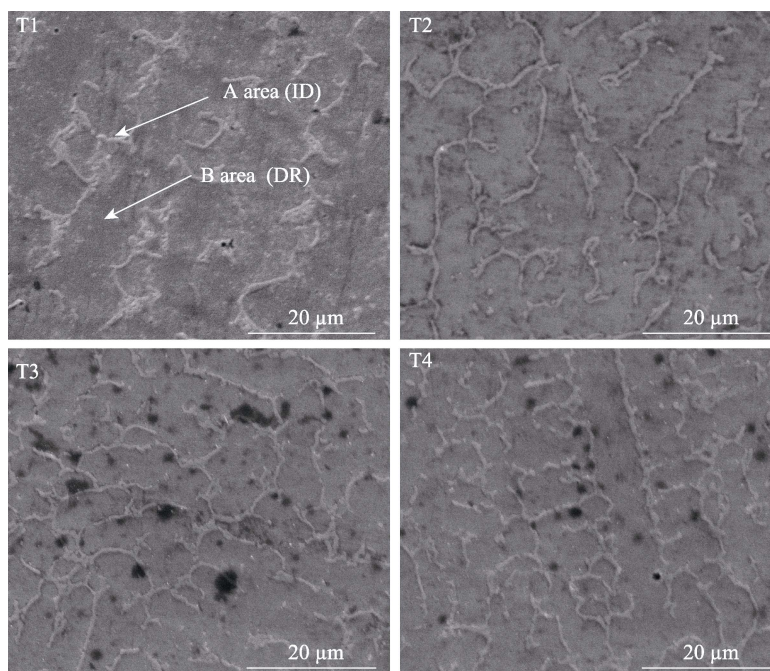
图 4 是 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) 激光熔覆层的 XRD 检测结果。可以看出, T1 组熔覆层在 40°、50°、80°左右出现 3 组明显的特征峰, 主相是 FCC 结构的固溶体。这是因为在高熵合金中较多的组元元素和各元素接近的原子百分比使得系统中混合熵较高, 吉布斯自由能较低, 促进结构简单稳定的随机无序固溶体相的生成。T2 组熔覆层除了较强的 FCC 结构的 3 组特征峰之外, 还在 44°附近出现了

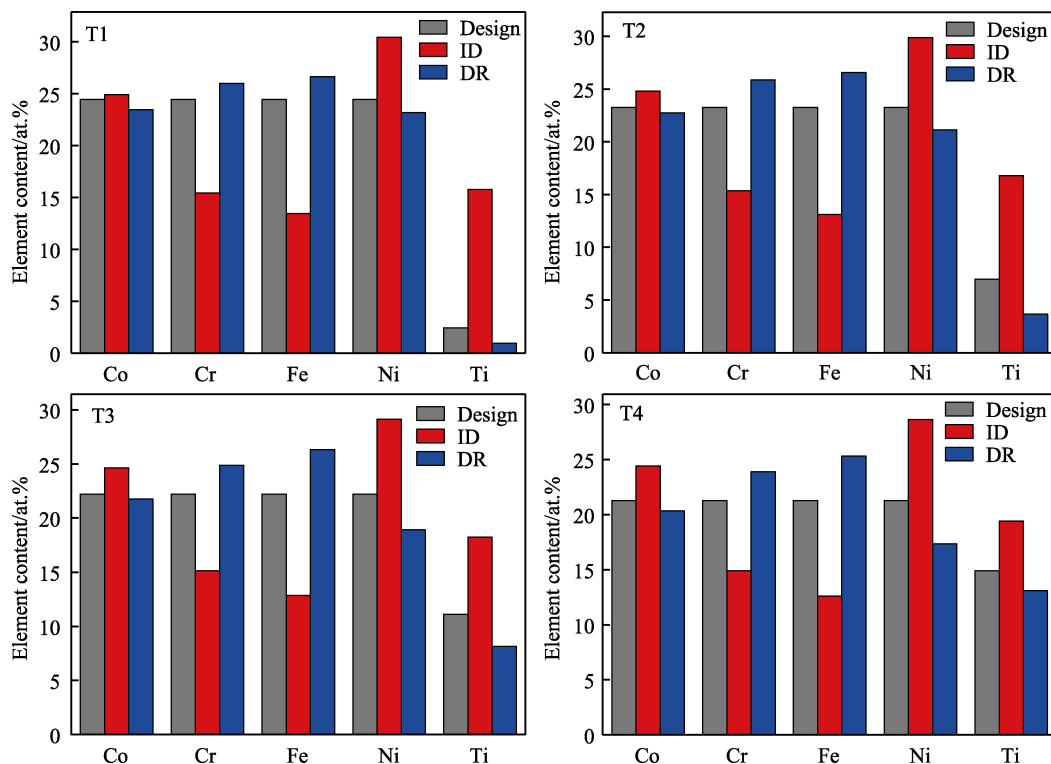
新的衍射峰。根据匹配度的倒数 FOM 推测该相为四方结构的 CrFe 相 (σ 相)。而在 T3 组熔覆层的 XRD 衍射图像中, 在 FCC (111) 特征峰和 σ 相特征峰之间还检测出 1 组新的衍射峰。根据匹配度的倒数 FOM 推测该相为菱方的 Ni₂Ti 金属间化合物 (R 相)。T4 组熔覆层新的衍射峰则在 34°和 83°附近, 根据匹配度的倒数 FOM 推测该相为六方 Co₂Ti 金属间化合物 (Laves 相)。结合形成能计算可知, 随着 Ti 元素含量的增大, FCC 固溶体相的稳定性下降, 进而易于在体系内形成 FeCr 等第二相。

图 5 为 CoCrFeNiTi_x 高熵合金相腐蚀后的组织结构。由图 5 可知, 其显微组织呈典型的枝晶状, 灰色区为枝晶间 (ID), 黑色区为枝晶 (DR), 在图 5 上分别表示为 A 区和 B 区。各组合金元素分布如图 6

图 4 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$)

熔覆层的相结构

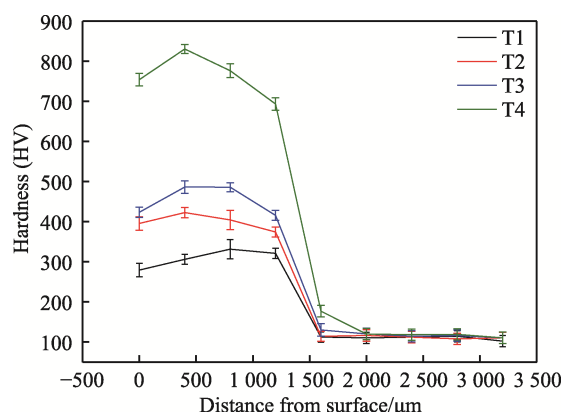
Fig.4 Phase structure diagram of CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) high entropy alloy coatings图 5 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) 熔覆层的组织结构Fig.5 Microstructure of CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) high entropy alloy coatings

图6 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) 熔覆层的组元元素分布Fig.6 Component element distribution of CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) high entropy alloy coatings

所示,枝晶间主要富集 Ti、Ni 元素,枝晶内主要富集 Cr、Fe 等元素。结合 XRD 分析结果可知,枝晶内主要为 FCC 结构的固溶体与四方 CrFe 相,枝晶间则析出菱方 Ni₂Ti 相、六方 Co₂Ti 相等金属间化合物。在合金化的过程中,Ti 原子半径较大,扩散速率较慢,并且与 Ni、Co 元素存在较负的混合焓,容易相互结合富集于枝晶间^[31]。Ni 和 Ti 元素的混合焓低于 Co 和 Ti 元素,Ti 元素优先与 Ni 元素结合,因此在图 4 中 Ni₂Ti 相要先于 Co₂Ti 相出现^[32]。随着 Ti 元素含量的增长,合金枝晶间距减小,二次枝晶臂更发达,元素偏析现象得到一定缓解。

3.3 硬度试验

图 7 是 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) 高熵合金熔覆层的截面硬度。由图 7 可知,在截面硬度上不同 Ti 元素含量高熵合金熔覆层显微硬度随深度的变化趋势大致相同。各组熔覆层显微硬度在距熔覆层表面 500~1 000 μm 处达到峰值,在 1 300 μm 左右显微硬度急剧下降,而在 1 500 μm 之后各组的显微硬度大致相同,并接近于基材的硬度。结合图 7 可以推测,在距熔覆层表面 0~1 000 μm 处,各组熔覆层显微硬度达到峰值且差距较大的区域为熔覆层区,在 1 300 μm 左右各组熔覆层显微硬度急剧下降的区域为结合区,在此之后各组熔覆层的显微硬度与基材大致相同的区域则为热影响区。可以看出,随着 Ti 元素含量上升,高熵合金熔覆层的表面硬度不断提高,T4 组的表面硬度最高可达 838.74HV,约为 T1 组的

图7 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$)

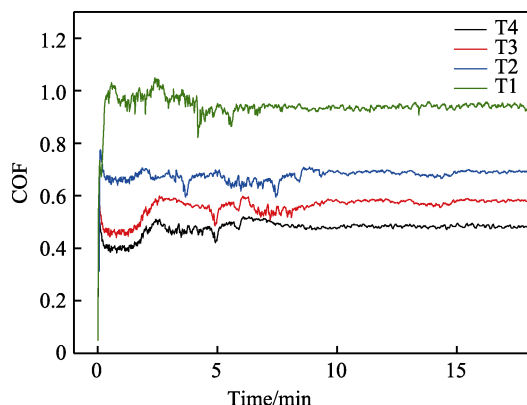
熔覆层的显微硬度

Fig.7 Hardness of CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) high entropy alloy coatings

2.5 倍,其与计算结果一致。

3.4 摩擦磨损试验

室温下,使用 Si₃N₄ 为摩擦副检测不同 Ti 含量熔覆层的耐磨性能,结果如图 8 所示。可以发现各组熔覆层在试验初期迅速达到峰值,然后波动下降,经过较短磨合期后进入较为稳定的摩擦磨损阶段。CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) 高熵合金熔覆层在摩擦磨损阶段的平均摩擦因数分别为 0.94、0.63、0.58、0.43。随着 Ti 元素含量的增加,熔覆层的摩擦因数下降了 50%,摩擦学性能得到了一定的提高。

图 8 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$)

熔覆层的摩擦因数

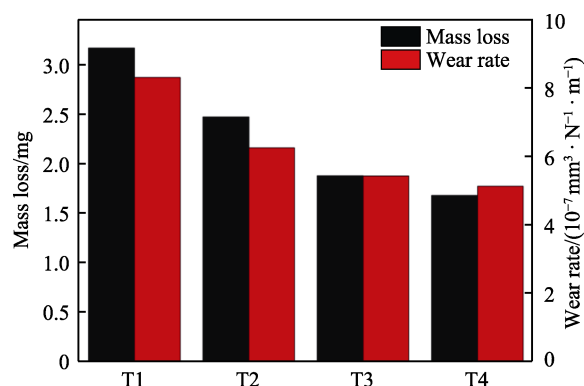
Fig.8 Friction coefficient of CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) high entropy alloy coatings

经过磨损试验, 观测不同 Ti 元素含量高熵合金熔覆层的磨损质量和磨损率, 其结果如图 9 所示。磨损率是指在单位长度单位载荷下摩擦磨损所造成的材料体积损失。随着 Ti 元素含量的增大, 熔覆层的磨损质量不断减少, 磨损率逐渐降低。T1 组的磨损质量和磨损率分别为 3.2 mg 和 $8.4 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, T4 组的磨损质量和磨损率分别为 1.7 mg 和 $5.2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 分别下降了 50% 和 40%。

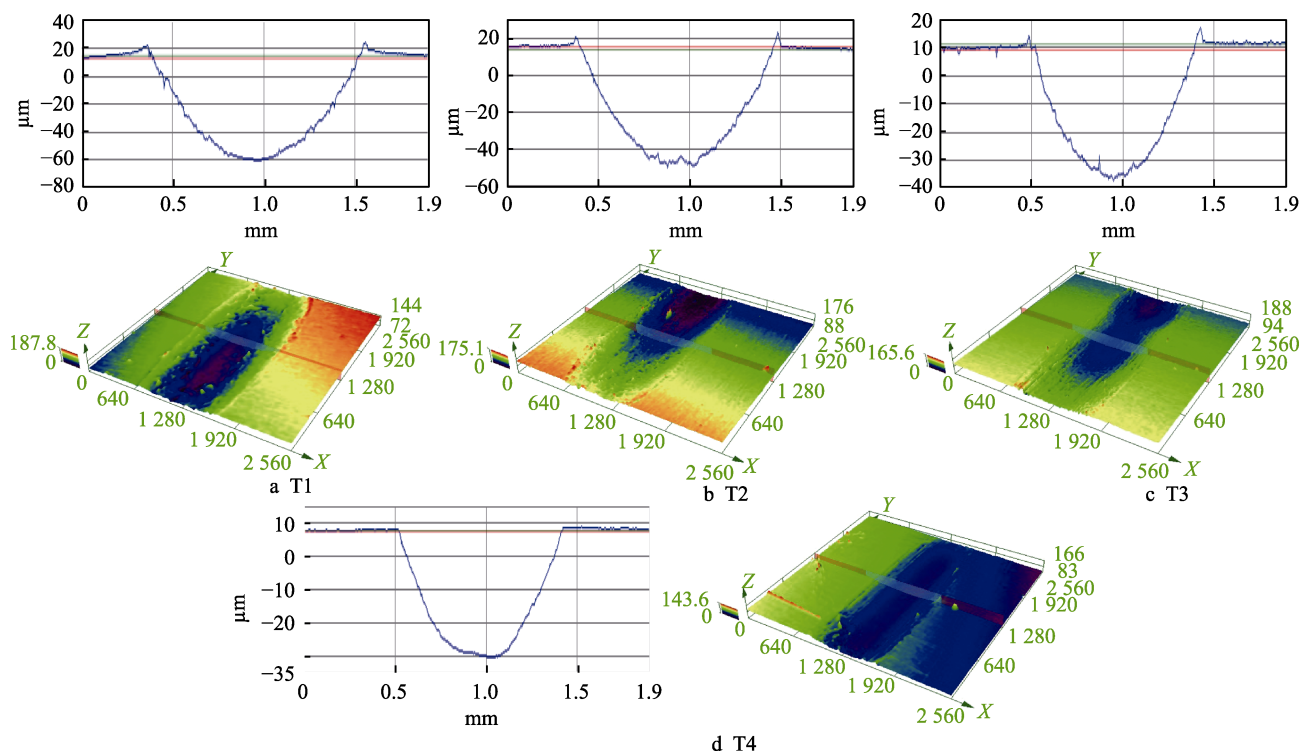
图 10 是不同 Ti 元素含量高熵合金熔覆层摩擦磨损试验后的三维形貌, 可以发现随着 Ti 元素含量的增加, 磨痕的宽度和深度逐渐减少, 磨损体积不断缩小。各组熔覆层都有犁沟状的磨痕, 划痕方向一致, 并且随着 Ti 元素含量的增加, 犁沟逐渐变浅, 间距

逐渐增大。这主要与熔覆层表面硬度有关。一般而言, 熔覆层表面硬度越高, 其抗磨粒磨损能力越强。在 T1、T2 组熔覆层中, 还可以发现部分剥落层, 并且 T1 组的现象要比 T2 组明显。这主要是 T3、T4 组熔覆层中较小的枝晶间距可以提升其抗黏着能力, 抑制黏着磨损的产生。综上所述, CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) 高熵合金熔覆层磨损机制主要为磨粒磨损, 低 Ti 组熔覆层还伴随着部分黏着磨损。

摩擦因数、磨损率和磨损质量都随着 Ti 元素含量的增加而降低, 均与表面硬度呈负相关, 这与 Archard 理论相一致^[10]。结合第一性原理计算可知, 在 CoCrFeNiTi 系高熵合金固溶体中, 随着融入合金中的 Ti 元素增多, 合金位错运动的阻力以及滑移难

图 9 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$)

熔覆层的磨损率和质量损失

Fig.9 Wear volume and wear rate of CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) high entropy alloy coatings图 10 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) 熔覆层的磨痕及三维形貌Fig.10 Wear scars and three-dimensional morphology of CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) high entropy alloy coatings

度逐渐增大。这是因为原子会加剧晶格畸变,从而产生固溶强化,增加合金固溶体的强度与硬度,抑制裂纹的发展^[33-34]。原子尺寸差和元素种类是影响合金固溶强化的重要因素。原子尺寸差表达式为^[11]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i (1 - r_i / \bar{r})^2} \quad (4)$$

式中: r_i 是组元元素的原子半径; \bar{r} 是合金中的平均原子半径; c_i 是各组元元素的含量。通过计算各组合金的原子半径差如表 3 所示。可以看出,原子半径差与 Ti 元素含量呈明显的正相关。此外,由于固溶体相形成能的提升, σ 相等硬质相析出并在体系内均匀分布。这些硬质相滑移系较少,硬度较高。它们的析出可以增加合金抵抗弹性变形、塑性变形和破坏的能力,阻碍磨痕的发展^[35]。由于激光熔覆“快热快冷”的特性,其 $G \times R$ 数值较大, G/R 数值较小,可以细化晶粒,优化组织,且 Ti 元素也具有缓解元素偏析的作用,进一步提升合金涂层的耐磨损性能^[10,32,34]。

表 3 CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$)
合金的晶格常数和原子半径差

Tab.3 Lattice constant and atomic radius difference of
CoCrFeNiTi_x ($x=0.1, 0.3, 0.5, 0.7$) solid solutions
at. %

T1	T2	T3	T4
0.025	0.040	0.050	0.057

4 结论

1) 通过第一性原理计算, CoCrFeNiTi 高熵合金固溶体相的剪切模量较高,可达 146.73 GPa,形成能较低,最低为 -0.909 8 eV。随着 Ti 元素含量的提升,剪切模量以及形成能逐渐升高。结合计算结果可推测, CoCrFeNiTi 高熵合金具有较高的硬度和较低的合成难度,随着 Ti 元素含量的提升,材料硬度进一步增长,成形难度有所提升。

2) CoCrFeNiTi 高熵合金熔覆层以 FCC 固溶体相为主相, CoCrFeNiTi_{0.1} 合金的相结构是 FCC 结构的单相固溶体, CoCrFeNiTi_{0.3} 合金呈 FCC 相和四方 FeCr 相的复合结构, CoCrFeNiTi_{0.5} 合金呈 FCC 相、四方 FeCr 相和菱方 NiTi 相的复合结构。在 CoCrFeNiTi_{0.7} 合金中则存在 FCC 相、四方 FeCr 相、菱方 NiTi 相和六方 CoTi 相,组织呈典型的树枝晶组织,枝晶区域富含 Fe 和 Cr 元素,枝晶间区域富含 Ni 和 Ti 元素。熔覆层具有较优的力学和摩擦学性能。随着 Ti 元素含量的提高, CoCrFeNiTi_x 高熵合金熔覆层的显微硬度逐渐增加至 838.74HV,摩擦因数、磨损率和磨损质量分别下降 50%、50%、40%,耐磨损能力明显增强。

3) CoCrFeNiTi 高熵合金熔覆层的磨损机制主要为磨粒磨损, Ti 元素含量较低的合金熔覆层还伴随着

部分黏着磨损。Ti 元素含量提高会加剧合金内晶格畸变效应,促进 σ 相等硬质相析出,减小枝晶间距,缓解元素偏析现象,改善合金组织,进而增加合金熔覆层抗黏着、抗变形和破坏的能力,阻碍裂纹发展,磨损面积较小,提高综合耐磨性能。

参考文献:

- [1] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, et al. Microstructural Development in Equiatomic Multicomponent Alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 375-377: 213-218.
- [2] 杜学芸, 许金宝, 宋健. 激光熔覆再制造技术研究现状及发展趋势[J]. 表面工程与再制造, 2020, 20(6): 18-22. DU Xue-yun, XU Jin-bao, SONG Jian. Research Status and Development Trend of Laser Cladding Remanufacturing Technology[J]. Surface Engineering & Remanufacturing, 2020, 20(6): 18-22.
- [3] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.
- [4] HUANG P K, YEH J W, SHUN T T, et al. Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(12): 74-78.
- [5] MURTY B S. High-entropy alloys[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014.
- [6] YEH J W, CHANG Shou-yi, HONG Y D, et al. Anomalous Decrease in X-Ray Diffraction Intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si Alloy Systems with Multi-Principal Elements[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103(1): 41-46.
- [7] CHEN Wei-ping, FU Zhi-qiang, FANG Si-cong, et al. Alloying Behavior, Microstructure and Mechanical Properties in a FeNiCrCo_{0.3}Al_{0.7} High Entropy Alloy[J]. Materials & Design, 2013, 51: 854-860.
- [8] SHU F Y, WU L, ZHAO H Y, et al. Microstructure and High-Temperature Wear Mechanism of Laser Cladded CoCrBFeNiSi High-Entropy Alloy Amorphous Coating[J]. Materials Letters, 2018, 211: 235-238.
- [9] QIU X W, ZHANG Y P, LIU C G. Effect of Ti Content on Structure and Properties of Al₂CrFeNiCoCuTi_x High-Entropy Alloy Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 585: 282-286.
- [10] 左润燕, 孙荣禄, 牛伟, 等. 激光熔覆 CoCrFeNiTi_x 高熵合金涂层的组织与性能[J]. 表面技术, 2022, 51(3): 363-370. ZUO Run-yan, SUN Rong-lu, NIU Wei, et al. Microstructure and Properties of CoCrFeNiTi_x High Entropy Alloy Coated by Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2022, 51(3): 363-370.
- [11] SENKOV O N, SENKOVA S V, MIRACLE D B, et al. Mechanical Properties of Low-Density, Refractory Multi-Principal Element Alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr System[J].

- Materials Science and Engineering: A, 2013, 565: 51-62.
- [12] WANG Xin-yang, LIU Qian, HUANG Yan-bin, et al. Effect of Ti Content on the Microstructure and Corrosion Resistance of CoCrFeNiTi_x High Entropy Alloys Prepared by Laser Cladding[J]. Materials, 2020, 13(10): 2209.
- [13] YANG Sen, LIU Wen-jin, ZHONG Min-lin, et al. TiC Reinforced Composite Coating Produced by Powder Feeding Laser Cladding[J]. Materials Letters, 2004, 58(24): 2958-2962.
- [14] SEXTON L, LAVIN S, BYRNE G, et al. Laser Cladding of Aerospace Materials[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 122(1): 63-68.
- [15] WENG Fei, CHEN Chuan-zhong, YU Hui-jun. Research Status of Laser Cladding on Titanium and Its Alloys: A Review[J]. Materials & Design, 2014, 58: 412-425.
- [16] CUI Cheng-yun, GUO Zuo-xing, WANG Hong-ying, et al. In Situ TiC Particles Reinforced Grey Cast Iron Composite Fabricated by Laser Cladding of Ni-Ti-C System[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 183(2-3): 380-385.
- [17] LEI Jing-feng. Optimization of Process Parameters of Laser Cladding Ni60-25%WC Coating on U71Mn Steel[J]. Surface Technology, 2018, 47(3): 66-71.
- [18] LI Yong-jian, DONG Shi-yun, YAN Shi-xing, et al. Phase Evolution of Ductile Iron during Laser Cladding Processing[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 339: 37-47.
- [19] KENNEDY M C, O'HAGAN A. Bayesian Calibration of Computer Models[J]. Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Statistical Methodology), 2001, 63(3): 425-464.
- [20] HUANG Can, ZHANG Yong-zhong, VILAR R, et al. Dry Sliding Wear Behavior of Laser Clad TiVCrAlSi High Entropy Alloy Coatings on Ti-6Al-4V Substrate[J]. Materials & Design, 2012, 41: 338-343.
- [21] CAI Zhao-bing, JIN Guo, CUI Xiu-fang, et al. Synthesis and Microstructure Characterization of Ni-Cr-Co-Ti-V-Al High Entropy Alloy Coating on Ti-6Al-4V Substrate by Laser Surface Alloying[J]. Materials Characterization, 2016, 120: 229-233.
- [22] 刘谦, 王昕阳, 黄燕滨, 等. 高熵合金设计与计算机模拟方法的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(S1): 392-397, 407.
- LIU Qian, WANG Xin-yang, HUANG Yan-bin, et al. Research Progress on High-Entropy Alloy Design and Computer Simulation[J]. Materials Reports, 2019, 33(S1): 392-397, 407.
- [23] IMAFUKU M, SASAJIMA Y, YAMAMOTO R, et al. Computer Simulations of the Structures of the Metallic Superlattices Au/Ni and Cu/Ni and Their Elastic Moduli[J]. Journal of Physics F: Metal Physics, 1986, 16(7): 823-829.
- [24] WANG S Q, YE H Q. *Ab Initio* Elastic Constants for the Lonsdaleite Phases of C, Si and Ge[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003, 15(30): 5307-5314.
- [25] 于均益, 王开明, 王振民. 第一原理计算高熵合金 CoCrFeNi 的弹性性质[J]. 辽宁科技大学学报, 2018, 41(5): 357-361.
- YU Jun-yi, WANG Kai-ming, WANG Zhen-min. First Principles Calculation of Elastic Properties of High-Entropy Alloy CoCrFeNi[J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning, 2018, 41(5): 357-361.
- [26] ZHANG B, WANG J, WU B, et al. Unmasking Chloride Attack on the Passive Film of Metals[J]. Nature Communications, 2018, 9: 2559.
- [27] 李会谦, 田玉亮. 雾化合金粉末形状及合金组元变化规律[J]. 热喷涂技术, 2013, 5(2): 48-51.
- LI Hui-qian, TIAN Yu-liang. Morphology of Alloy Powder and Mechanism of Alloy Elements Change[J]. Thermal Spray Technology, 2013, 5(2): 48-51.
- [28] 梁国宪, 王尔德, 王永前, 等. 球磨条件对机械合金化粉末粒度的影响[J]. 粉末冶金技术, 1993, 11(1): 28-32.
- LIANG Guo-xian, WANG Er-de, WANG Yong-qian, et al. Effects of Ball Milling Conditions on Particle Sizes of Mechanically Alloyed Powder[J]. Powder Metallurgy Technology, 1993, 11(1): 28-32.
- [29] BAO Y W, WANG W, ZHOU Y C. Investigation of the Relationship between Elastic Modulus and Hardness Based on Depth-Sensing Indentation Measurements[J]. Acta Materialia, 2004, 52(18): 5397-5404.
- [30] 莫曼, 曾纪术, 何浩, 等. Be, Mg, Mn 掺杂 CuInO₂ 形成能的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2019, 68(10): 211-216.
- MO Man, ZENG Ji-shu, HE Hao, et al. The First-Principle Study on the Formation Energies of Be, Mg and Mn Doped CuInO₂[J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(10): 211-216.
- [31] JIANG Li, LU Yi-ping, DONG Yong, et al. Annealing Effects on the Microstructure and Properties of Bulk High-Entropy CoCrFeNiTi_{0.5} Alloy Casting Ingot[J]. Intermetallics, 2014, 44: 37-43.
- [32] LU Qing-qing, CHEN Xiao-hong, TIAN Wei, et al. Corrosion Behavior of a Non-Equiatomic CoCrFeNiTi High-Entropy Alloy: A Comparison with 304 Stainless Steel in Simulated Body Fluids[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 897: 163036.
- [33] 丁婷婷, 张伟强, 付华萌. Al_xCoCrFeNiCu₂ 高熵合金的组织结构及力学性能[J]. 功能材料, 2015, 46(S1): 128-131.
- DING Ting-ting, ZHANG Wei-qiang, FU Hua-meng. Microstructure and Mechanical Properties of Al_xCoCrFeNiCu₂ High-Entropy Alloy[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(S1): 128-131.
- [34] HSU C Y, SHEU T S, YEH J W, et al. Effect of Iron Content on Wear Behavior of AlCoCrFe_xMo_{0.5}Ni High-Entropy Alloys[J]. Wear, 2010, 268(5-6): 653-659.
- [35] SHUN T T, HUNG C H, LEE Che-fu. The Effects of Secondary Elemental Mo or Ti Addition in Al_{0.3}CoCrFeNi High-Entropy Alloy on Age Hardening at 700 °C[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 495(1): 55-58.

责任编辑: 万长清